

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-340651

(P 2 0 0 0 - 3 4 0 6 5 1 A)

(43) 公開日 平成12年12月8日 (2000.12.8)

(51) Int. Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テ-マコード (参考)
H01L 21/768		H01L 21/90	S 4J002
C08K 3/36		C08K 3/36	5F033
C08L 83/04		C08L 83/04	5F043
H01L 21/306		H01L 21/308	E 5F058
21/308		21/312	C
審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全 8 頁) 最終頁に続く			

(21) 出願番号	特願平11-149010	(71) 出願人	000004455 日立化成工業株式会社 東京都新宿区西新宿2丁目1番1号
(22) 出願日	平成11年5月28日 (1999.5.28)	(72) 発明者	成田 武憲 茨城県日立市東町四丁目13番1号 日立化成工業株式会社山崎工場内
		(72) 発明者	森嶋 浩之 茨城県日立市東町四丁目13番1号 日立化成工業株式会社山崎工場内
		(74) 代理人	100071559 弁理士 若林 邦彦
		最終頁に続く	

(54) 【発明の名称】 低誘電率膜の製造法

(57) 【要約】

【課題】 L S I の層間絶縁膜等として好適な、比誘電率が低く (2.5 以下が可能)、耐熱性が高い (450℃以上が可能)、高品位な膜を簡単に歩留まり良く製造できる品質管理が容易でコストを抑制効果の優れた低誘電率膜の製造法を提供する。

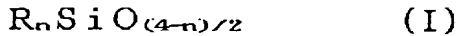
【解決手段】 成分Bに対するエッチング速度が成分Aに対するエッチング速度の10倍以上であるエッチング液を用いて、成分A及び成分Bからなる複合膜をエッチングする工程を含む低誘電率膜の製造法。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 成分Bに対するエッチング速度が成分Aに対するエッチング速度の10倍以上であるエッチング液を用いて、成分A及び成分Bからなる複合膜をエッチングする工程を含む低誘電率膜の製造法。

【請求項2】 成分Aが下記一般式(I)

【化1】



(一般式(I)中、n個のRは各々独立に炭素数1~6の有機基を示し、nは1~3の整数である。但し、1個のSi原子に結合する有機基Rの炭素数の合計は8個以下である)で表される単位構造からなるポリシロキサンであり、成分BがSiO<sub>2</sub>であり、エッチング液が、フッ化水素を含有するエッチング液である請求項1記載の低誘電率膜の製造法。

【請求項3】 複合膜の組成が、炭素原子1.0モルに対してSiが1.2~2.0モルである請求項1又は2記載の記載低誘電率膜の製造法。

【請求項4】 フッ素を含有するエッチング液が0.1~5重量%のフッ化水素酸である請求項2及び3記載の低誘電率膜の製造法。

【請求項5】 低誘電率膜中に形成される空間の大きさが直径20nm以下である請求項1、2、3及び4記載の低誘電率膜の製造法。

【請求項6】 低誘電率膜の比誘電率が2.5以下である請求項1、2、3、4及び5記載の低誘電率膜の製造法。

## 【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、低誘電率膜の製造法に関する。

【0002】

【従来の技術】LSIの高集積化による配線の微細化にともない、配線間容量の増大による信号遅延時間の増大が問題となってきた。従来から、比誘電率4.2程度のCVD法によるSiO<sub>2</sub>膜が層間絶縁膜として用いられてきたが、デバイスの配線間容量を低減し、LSIの動作速度を向上するため、より低誘電率な膜が求められている。低誘電率膜としては、比誘電率3.5程度のSiOF膜(CVD法)、比誘電率2.5~3.0の有機SOG(Spin On Glass)、有機ポリマー等が現在実用化の段階にきている。それに対し、今後必要とされる比誘電率2.5以下の材料については、フッ素樹脂、多孔質膜等が提案されているが、LSIの層間絶縁膜として十分な特性を有する材料は開発されていないのが現状である。

【0003】フッ素樹脂は、2程度の比誘電率を有することから、低誘電率材料として期待されているが、Tgが300℃以下であるため、そのままではLSIの層間絶縁膜への適用は困難である。この問題を解決する方法

として、特開平9-143420号公報に示される様なフッ素樹脂とポリシロキサンの複合膜が提案されているが、フッ素樹脂の熱分解開始温度が400℃以下であるため、LSIのプロセス温度を低温化しても十分なマージンがないという問題がある。

【0004】多孔質膜は、比誘電率2以下を達成可能な技術として注目されている。多孔質膜の形成方法としては、特開平8-162450号公報、特開平8-59362号公報等に示されるような、ポリシロキサン溶液を塗布しゲル化したものを乾燥させる方法、特公平6-12790号公報に示されるようなポリスチレンまたはポリエチレン等の有機ポリマーを含む有機ポリシロキサン系塗布溶液を塗布し熱処理により有機ポリマーを分解する方法が提案されている。

【0005】しかし、ポリシロキサン溶液をゲル化、乾燥させる方法は、プロセスが複雑で得られる膜の特性がばらつきやすいという問題がある。また、有機ポリマーを熱分解する方法では、有機ポリマーを完全に分解するためには、高温(450℃程度)で長時間の熱処理が必要となるため、Cu配線の適用によりプロセス温度が低温化(400℃以下)した場合には適用は困難と考えられる。また、微細化したLSIでは、多孔質膜の孔の直径は配線間隔及び配線幅の10分の1程度の20nm以下に制御することが要求されるが、従来の多孔質膜の形成方法では孔の直径を20nm以下に制御するのは不可能であった。

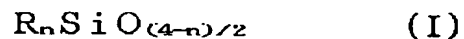
【0006】

【発明が解決しようとする課題】請求項1~6記載の発明は、LSIの層間絶縁膜等として好適な、比誘電率が低く(2.5以下が可能)、耐熱性が高い(450℃以上が可能)、高品位な膜を簡単に歩留まり良く製造できる品質管理が容易でコストを抑制効果の優れた低誘電率膜の製造法を提供するものである。

【0007】

【課題を解決するための手段】本発明は、成分Bに対するエッチング速度が成分Aに対するエッチング速度の10倍以上であるエッチング液を用いて、成分A及び成分Bからなる複合膜をエッチングする工程を含む低誘電率膜の製造法に関する。また、本発明は、成分Aが下記一般式(I)

【化2】



(一般式(I)中、n個のRは各々独立に炭素数1~6の有機基を示し、nは1~3の整数である。但し、1個のSi原子に結合する有機基Rの炭素数の合計は8個以下である)で表される単位構造からなるポリシロキサンであり、成分BがSiO<sub>2</sub>であり、エッチング液が、フッ化水素を含有するエッチング液である前記の低誘電率膜の製造法に関する。

【0008】また、本発明は、複合膜の組成が、炭素原

子1. 0モルに対してSiが1.2~2.0モルである前記の低誘電率膜の製造法に関する。また、本発明は、フッ素を含有するエッチング液が0.1~5重量%のフッ化水素酸である前記の低誘電率膜の製造法に関する。また、本発明は、低誘電率膜中に形成される空間の大きさが直径20nm以下である前記の低誘電率膜の製造法に関する。また、本発明は、低誘電率膜の比誘電率が2.5以下である前記の低誘電率膜の製造法に関する。

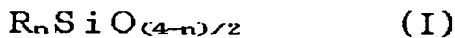
#### 【0009】

【発明の実施の形態】本発明では、成分A及び成分Bとエッチング液は、成分A及び成分Bからなる複合膜が成分Bに対するエッチング速度が成分Aに対するエッチング速度の10倍以上でエッチングされるのであれば、特に制限なく種々のものを使用しうる。本発明では、成分A及、成分B及びエッチング液について適当な材料の組み合わせを選択する必要がある、成分Aに対する成分Bのエッチング速度は速い方が望ましく、成分Aに対する成分Bのエッチング速度は10倍以上であることが必要である。

【0010】そのような組み合わせとしては、例えば、以下の様な組み合わせが挙げられる。

(1) 成分A：一般式(I)、

【化3】



(一般式(I)中、n個のRは各々独立に炭素数1~6の有機基を示し、nは1~3の整数である。但し、1個のSi原子に結合する有機基Rの炭素数の合計は8個以下である)で表される単位構造からなるポリシロキサン成分B:  $SiO_2$

エッチング液：フッ化水素を含むエッチング液

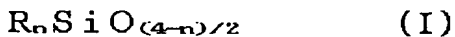
【0011】(2) 成分A：ポリイミド、ポリキノリン、ポリアリルエーテル等の有機ポリマー

成分B:  $SiO_2$

エッチング液：フッ化水素を含むエッチング液

【0012】(3) 成分A：一般式(I)、

【化4】



(一般式(I)中、n個のRは各々独立に炭素数1~6の有機基を示し、nは1~3の整数である。但し、1個のSi原子に結合する有機基Rの炭素数の合計は8個以下である)で表される単位構造からなるポリシロキサン成分B：溶媒に可溶な有機ポリマー

エッチング液：溶媒(有機溶剤、水等)

【0013】SOG法、CVD法で形成された $SiO_2$ 膜をフッ化水素酸エッチングした場合、膜質によっても異なるが、0.1~5重量%のフッ化水素酸のエッチレートは100~10000Å/分程度である。それに対し、(1)の組み合わせの成分Aとなる有機基を有するポリシロキサンは、0.1~5重量%程度のフッ化水素酸では殆どエッチングされない。従って、(1)の組み

合わせでは、成分Aと成分Bのエッチングの選択性は充分である。(2)の組み合わせについても有機ポリマーはフッ化水素酸ではエッチングされないでこの場合もエッチング選択性は充分である。(3)の組み合わせは、硬化したポリシロキサンは有機溶媒には溶解しないことから、有機ポリマーを溶解する有機溶媒は選択すればエッチング選択性は充分である。

【0014】(1)の組み合わせは、成分Aが有機基含有ポリシロキサンであることから、耐熱性、高温での機械強度に優れている。また、有機含有ポリシロキサンは大気中に放置した場合の吸湿が少ないことから、多孔質膜の問題とされる吸湿による誘電率の増大、膜からの脱ガスといった問題を回避できる。さらに、成分Bは有機基を含有しないポリシロキサンで同種の材料であることから、成分Bが細かく分散した均一な膜質の複合膜を容易に形成することができる。成分Bが細かく分散するほど、成分Bがエッチングされることによって形成される空間は細かく分散し、個々の空間の大きさが小さくなり、膜の機械強度、絶縁性が改善される。また、個々の空間の大きさが小さいほど、微細な配線を有するLSIの絶縁膜として適用することが可能となる。

【0015】(2)の組み合わせについては、成分Aが有機ポリマーであることから、成分Bをエッチングして低誘電膜を形成した後の工程で、 $T_g$ (ガラス転移点)を越える熱がかかると膜が緻密化し、低誘電性が失われるおそれがある。

【0016】(3)の組み合わせは、(1)の組み合わせ同様、耐熱性、高温での機械強度に優れているが、エッチングを溶媒で行うため、フッ化水素酸で $SiO_2$ を分解する(1)、(2)の組み合わせと比較してエッチング時間が長くなる。また、(2)、(3)の組み合わせは、ポリシロキサンと有機ポリマーという性質の異なる材料の組み合わせであるため、成分Bが細かく分散した均一な膜質の複合膜を得ることが難しい。

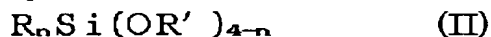
【0017】LSIの工程との整合性からは、本発明による低誘電率膜の製造には、(1)の組み合わせが最も適している。ここで、複合膜の形成方法としては、CVD法、SOG法を用いることができるが、成分Aの中に成分Bが適度に分散した複合膜が得られ、成分Aに対する成分Bのエッチング速度が大きくなるという点で、SOG法の方がより適している。また、SOG法は、有機基含有ポリシロキサンの形成方法として、従来から用いられており、工程の簡便さ、膜特性の再現性という点でも優れている。

【0018】SOG法では、ポリシロキサンオリゴマーが溶媒に溶解した塗布液(ポリシロキサン塗布液)を用いて、スピンコートにより基板への塗布を行う。硬化膜を得るためには、ホットプレートで溶媒を揮発させた後、炉を用いて350℃~450℃程度の温度で加熱を行う。

【0019】ポリシロキサン塗布液は、例えば、アルコキシシランモノマーを溶媒と触媒の存在下に水を添加して加水分解縮合させることによって得られる。この時、生成するポリシロキサンの分子量は、ポリスチレン換算で500～10000の範囲とするのが望ましい。触媒としては、硝酸、リン酸のような無機酸、酢酸、マレイン酸の様な有機酸を使用できる。溶媒としては、有機溶媒を用いることができる。例としては、メタノール、エタノール、プロパノール、ブタノール等のアルコール系、 $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{OH}$ 、 $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CHOH}$ 、 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ 等の含フッ素アルコール、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸プロピル、酢酸ブチル等の酢酸エステル系、エチレングリコールモノメチルアセテート、エチレングリコールジアセテート等のグリコールアセテート系溶媒、N、N-メチル-2ピロリドン等のアミド系溶媒、グリコールエーテル系溶媒等種々の溶媒が使用可能である。

【0020】ポリシロキサン塗布液を得るためのアルコキシシランモノマーとしては、一般式 (II)、

【化5】



(一般式 (II) 中、n個のRは各々独立に炭素数1～6の有機基を示し、R'は、炭素数1～3のアルキル基を示し、nは0～3の整数である。但し、1個のSi原子に結合する有機基Rの炭素数の合計は8個以下である) で表されるアルコキシシランを用いることができ、これらは2種類以上を組み合わせる用いることができる。

【0021】このようなアルコキシシランモノマーの例としては以下のようなものがある。テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、テトラプロポキシシラン等のテトラアルコキシシラン類、メチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、ヘキシルトリメトキシシラン等のモノアルキルトリアルコキシシラン類、ジメチルジメトキシシラン、ジエチルジエトキシシラン、ジメチルジエトキシシラン等のジアルキルジアルコキシシラン類、フェニルトリメトキシシラン、フェニルトリエトキシシラン、メチルフェニルトリメトキシシラン等の芳香環を有するアルコキシシラン、トリメチルモノメトキシシラン、トリエチルモノメトキシシラン等のトリアルキルモノアルコキシシラン類、トリフルオロプロピルトリメトキシシラン、ペンタフルオロプロピルトリメトキシシラン等のフルオロアルキルシラン類。

【0022】これらのアルコキシシラン類の中で、トリアルキルモノアルコキシシラン類は、成分Aと成分Bのエッチング選択比を上げるために有用であるが、添加しすぎると複合膜の基板との接着性が低下することから、ポリシロキサン塗布液を得るために用いるアルコキシシラン全体の5モル%以下とすることが好ましい。

【0023】成分Aとなる一般式 (I)

【化6】



(一般式 (I) 中、n個のRは各々独立に炭素数1～6の有機基を示し、nは1～3の整数である。但し、1個のSi原子に結合する有機基Rの炭素数の合計は8個以下である) で表される単位構造からなるポリシロキサンと、成分Bの $\text{SiO}_2$ からなる複合膜を形成するためのポリシロキサン塗布液を得る方法としては、成分Aに必要なアルコキシシラン類 (アルコキシシランモノマー：一般式 (II) で表されるアルコキシシランのうちnが0のものを除く) と、成分Bに必要なテトラアルコキシシラン類を別々に加水分解縮合させた後、両者を混合する方法と、成分Aに必要なアルコキシシラン類と成分Bに必要なテトラアルコキシシラン類を混合し、同時に加水分解縮合させる方法が挙げられる。

【0024】後者の方法では、穏やかな反応条件で反応を行い、成分Aと成分Bのアルコキシシラン類の反応性の違いを利用して成分Aが多く含まれるオリゴマーと成分Bが多く含まれるオリゴマーが形成されるようにすることが好ましい。通常用いられ反応条件では、成分Bのテトラアルコキシシラン類の反応性が、成分Aのアルコキシシラン類の反応性よりも高いことから、反応初期には成分Bのアルコキシシラン類の反応が起こりやすく、成分Bが多く含まれるオリゴマーが形成される。この方法では、成分Aと成分Bの反応を別々に行う方法よりも成分Bがより細かく分散した複合膜が得られるため、成分Bがエッチングされて形成される空間がより細かく分散した低誘電率膜が得られる。この方法では、空間の大きさをLSIの層間膜として適用するのにより好ましい範囲である直径20nm以下に制御することが可能である。

【0025】得られたポリシロキサン塗布液を用いて本発明の低誘電率膜を得る方法は、以下のとおりである。ポリシロキサン塗布液を用いて1000～5000rpmのスピンコートにより基板に塗布膜を形成する。その後、ホットプレートで溶媒を揮発させ、炉を用いて窒素雰囲気中350℃～450℃で0.5hr～2.0hrの加熱を行い硬化膜 (複合膜) を得る。この時400℃以上の加熱を行えない場合は、350℃～400℃の加熱でもよい。

【0026】次に、この硬化膜をフッ化水を含むエッチング液でエッチングを行う。この時の温度は20～30℃の間であれば特に制限は無いが、一定の温度に保たれている方が再現性の点で望ましい。フッ化水素酸を用いる場合の濃度は0.1～5重量%の間で、処理時間が適当な長さになるように決めればよいが、濃度が高すぎると成分AとBのエッチングの選択性が損なわれる可能性がある。また、フッ化水素酸の代わりに適当な処理時間が得られる0.1～10重量%のフッ化アンモニウム水溶液を用いてもよい。

【0027】エッチング時間は、硬化膜の応力、屈折率

の変化から必要な時間を決定する。エッチング時間と応力、屈折率の関係を調べると、エッチング時間が長くなるに従い、応力と屈折率が低下し、やがて一定になることが分かる。この応力、屈折率が変化しなくなる時間をエッチング時間とするのが好ましい。応力、屈折率が一定になった後もエッチングを続けると膜が基板から剥がれる可能性があるため、エッチング時間を長くしすぎるのは好ましくない。膜の屈折率は、エリブソメータで測定でき、応力はウエハーのそりを測定することで求められる。

【0028】ポリシロキサン塗布液の合成条件、組成、硬化膜の作製条件等によっては、成分Bをエッチング後して得られる低誘電率膜が、 $\text{Si-OH}$ 末端を多く有する場合がある。その場合、膜の吸湿量が増大するため、膜の低誘電性が損なわれたり、LSIの多層配線を形成した場合に、脱ガスの影響で配線の導通不良がおきるといった問題が生じる。その場合は、ヘキサメチルジシラザン(HMDS)を用いて処理することで、 $\text{Si-OH}$ 末端を $\text{Si-OH}(\text{CH}_3)_2$ に変換することで、膜の吸湿を低減することが可能である。処理方法は、ウエハーを

ホットプレートで $80^\circ\text{C}\sim 120^\circ\text{C}$ 程度に加熱しながらHMDSの蒸気にさらす方法を用いることができる。ウエハーをHMDSの蒸気にさらした後は、HMDSの反応を促進し、過剰なHMDSを除去するため、 $150^\circ\text{C}\sim 200^\circ\text{C}$ 程度で加熱を行う。

【0029】最後に、エッチング中に膜に吸着した水分を除去するため、炉を用いて窒素雰囲気中 $350^\circ\text{C}\sim 450^\circ\text{C}$ で $0.5\text{hr}\sim 1.0\text{hr}$ の加熱を行う。この時 $400^\circ\text{C}$ 以上の加熱が行えない場合は、 $350^\circ\text{C}\sim 400^\circ\text{C}$ の加熱でも充分である。

【0030】上記の方法を用いて、成分A及び成分Bからなる複合膜の組成が、炭素原子(一般式(I)における有機基R由来)1.0モルに対してSiが1.2~2.0モルであることが好ましい。この範囲への調整は、原料の配合割合を調整することにより行える。また、複合膜の組成の確認は、FT-IR法、元素分析法等により行うことができる。

【0031】C(炭素原子)1.0モルに対してSi(シリコン原子)が1.2モル未満であると成分Bがエッチングされにくくなる傾向がある。逆に、C1.0モルに対してSiが2.0モルを越えると、得られる低誘電率膜の密度が下がりすぎて機械強度が著しく低下するか、もしくは複合膜全体がエッチングされてしまう傾向がある。低誘電率化と機械強度の両立という点で特に好ましい範囲は、C1.0モルに対してSiが1.2~1.8モルである。また、微細な配線を有するLSIの絶縁膜として特に膜中の個々の空間の大きさが $20\text{nm}$ 以下で、かつ誘電率が2.5以下の膜を得るために好ましい範囲は、C1.0モルに対してSiが1.3~1.6モルである。また、さらに微細な配線を有するLSIの

絶縁膜として特に適した膜中の個々の空間の大きさが $10\text{nm}$ 以下で、かつ誘電率が2.5以下の膜を得るために好ましい範囲は、C1.0モルに対してSiが1.3~1.5モルである。

【0032】炭素原子(一般式(I)における有機基R由来)1.0モルに対してSiが1.2~2.0モルの範囲内であれば、成分A由来のSiと成分B由来のSiのモル比には特に制限はないが、複合膜中のSiとCの比が一定の場合、成分A由来のSiに対する成分B由来のSiのモル比が大きい方が成分Bがエッチングされやすい傾向がある。成分A由来のSi1モルに対する成分B由来のSiの量として特に望ましい範囲は、0.4モル以上である。

【0033】フッ化水を含むエッチング液で成分Bをエッチングする場合、エッチング時間が長すぎると膜が下地から剥離する場合がある。また、エッチング時間が短すぎると得られる膜の誘電率が高くなる可能性があるため、最適なエッチング時間のマージンが小さい場合がある。その場合は、C1.0モルに対するSiが0~1.2モルである複合膜を下層に薄く形成するのが有効である。この膜はここで用いるエッチング液では殆どエッチングされず、上層膜とは同系統の材料で密着性が良いことから、エッチング中の膜の剥離を防止できる。C1.0モルに対するSiが0~1.2モルである複合膜の比誘電率は3以下であるため、膜厚が薄ければ積層膜全体の実効誘電率増大への影響は小さい。

【0034】本発明による低誘電率絶縁膜を、LSIの多層配線に適用する場合、ダマシンプロセスを用いる方が好ましいが、金属配線を先に形成し、本発明におけるポリシロキサン溶液で配線間の埋込み配線間の狭い部分をエッチングして低誘電率化することも可能である。

【0035】

【実施例】以下、実施例により本発明を説明する。

実施例1~8

モノメチルトリメトキシシラン1モルに対し、テトラメトキシシランを0モル、0.2モル、0.4モル、0.6モル添加してポリシロキサン塗布液の調整を行い、ポリシロキサン塗布液①、②、③及び④を得た。調整は、フラスコ内でモノメチルトリメトキシシランとテトラメトキシシランと溶媒としてのプロピレングリコールモノプロピルエーテルとを混合し、攪拌を行いながら触媒としてのマレイン酸を溶解した水を滴下して行った。この時の実験室の気温は $23^\circ\text{C}$ で、フラスコのバスによる温度制御は行わなかった。添加した水の量は、用いたアルコキシシランのアルコキシ基と等モルで、マレイン酸はアルコキシシラン1.0モルに対し、0.01モルとした。塗布液の濃度は、アルコキシシランがすべて加水分解縮合したと仮定して計算した不揮発分濃度が18重量%になるようにした。

【0036】水と触媒の滴下終了後、2時間程度攪拌を

行ったのち、密閉容器に写して23℃で5日間放置を行った。その時の数平均分子量（ゲルパーミエーションクロマトグラフ法で測定しポリスチレン換算した値、以下同じ）は、800～2000の間であった。その後は冷凍庫（-18℃）で保管を行った。

【0037】モノメチルトリメトキシシランのみを用いたポリシロキサン溶液Aと、テトラメトキシシランのみを用いたポリシロキサン溶液Bを合成し、両者をモノメチルトリメトキシシラン1モルに対し、テトラメトキシシランが、0.22モル、0.45モル、0.67モルになる比率で混合し、ポリシロキサン塗布液⑤、⑥、⑦を得た。ポリシロキサン溶液Aとポリシロキサン溶液Bの調整はポリシロキサン塗布液①、②、③及び④と以下の但し書きを除いて同様の方法、条件で行った。但し、水と触媒の滴下終了後、5時間程度攪拌を行ったのち、ポリシロキサン溶液Aとポリシロキサン溶液Bを混合してポリシロキサン塗布液⑤、⑥、⑦を調整した。

【0038】この時のポリシロキサン溶液Aの数平均分子量は500、ポリシロキサン溶液Bの数平均分子量は900であった。調整後は30分程度攪拌したのち、密閉容器に移して23℃で5日間放置を行った。この時のポリシロキサン塗布液⑤、⑥、⑦の数平均分子量は、800～2000の間であった。その後は冷凍庫（-18℃）で保管を行った。

【0039】モノメチルトリメトキシシラン1モルとジメチルジメトキシシラン0.2モルに対し、テトラメトキシシランを0.5モル添加したポリシロキサン塗布液の調整を行い、ポリシロキサン塗布液⑧を得た。調整は、塗布液①～④と同様にして行い、5日間放置後の数平均分子量は1200であった。

【0040】ポリシロキサン塗布液①～⑧を用いてスピンコート法により膜の形成を行った。基板はベアのシリコンウエハーを用いた。塗布回転数は、400℃硬化後の膜厚が、4500～5000Å程度になるように各塗布液ごとに調整した。スピンコート後は、ホットプレートで150℃/30sec、250℃/80secのバークを連続して行った。最終硬化は、縦型炉を用いて窒素雰囲気

中で、400℃/1hrの処理を行った。硬化後の膜の応力、屈折率を測定結果を表1に示す。

【0041】1.0重量%のフッ化水素酸を用いて硬化膜のエッチングを行った。ポリシロキサン塗布液①、②については、4分間エッチングを行ったが、応力、屈折率は変化しなかった。それに対し、ポリシロキサン塗布液③～⑧の膜については、エッチングにより、応力、屈折率が低下した。エッチング時間と応力、屈折率の変化の関係を調べた結果、ポリシロキサン塗布液③、④、⑤の膜は2～3分のエッチングで応力、屈折率が一定の値に落ち着いた。また、ポリシロキサン塗布液⑥～⑦は、30～40秒で応力、屈折率が一定になった。ポリシロキサン塗布液③～⑧の膜のエッチングは、応力、屈折率が一定になったところで終了した。塗布液①～⑧の膜のすべて、エリブソメータにより、屈折率と膜厚を同時に測定したが、フッ酸エッチングを行っても、膜厚は減少しなかった。

【0042】フッ化水素酸エッチングを行ったウエハーを各2枚作製し、そのうち1枚をHMDSで処理した。ホットプレートを囲む覆いの内部にHMDSを導入できる機能についたホットプレートを用い、HMDS雰囲気

で、100℃/2分の処理を行い、次いで窒素雰囲気のホットプレートで、160℃/2分の処理を行った。HMDS処理でも屈折率の変化は見られなかった。

【0043】フッ化水素酸によるエッチングまたは、HMDS処理の後、ポリシロキサン塗布液①～⑧の膜を、縦型炉を用いて窒素400℃/1hrの処理した。この熱処理後の応力、屈折率及び膜厚は、エッチングまたはHMDS処理後の応力、屈折率及び膜厚と同じであった。表1に、2度目の熱処理後の応力屈折率を示す。

【0044】2度目の熱処理から1日後に、誘電率の測定を行った。膜上に厚さ1500Å程度、直径2mmのA1電極を形成し、A1電極とSi基板で形成されるコンデンサーの容量を測定した。誘電率測定結果を表1に示す。

【0045】

【表1】

表 1

		実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6	実施例7	実施例8
ポリシロキサン塗布液		①	②	③	④	⑤	⑥	⑦	⑧
アロキシ	モノメチルメタクリレート	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
ランモノマー	ジメチルメタクリレート	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.2
(モル比)	テトラメタクリレート	0.0	0.2	0.4	0.6	0.2	0.5	0.8	0.5
1回目400℃	応力	48	72	75	86	63	70	73	60
硬化後	屈折率	1.36	1.36	1.37	1.38	1.37	1.38	1.38	1.37
2回目400℃	応力	49	76	34	32	61	47	57	51
硬化後	屈折率	1.36	1.36	1.28	1.20	1.34	1.29	1.28	1.36
誘電率	HMD S処理無	2.7	2.9	2.2	2.3	2.7	2.7	2.9	2.7
(2回目硬化後)	HMD S処理有	2.7	2.9	2.2	1.9	2.6	2.3	2.2	2.7

【0046】ポリシロキサン塗布液①、②を用いてスピンコートにより形成した塗布液を、縦型炉で窒素雰囲気中400℃/1hr硬化した膜の比誘電率を測定した結果は、塗布液①の硬化膜が2.7、塗布液②の硬化膜が2.9であった。表1の結果と比較すると、塗布液①、②から得られる硬化膜では、フッ化水素酸エッチングによる比誘電率の低下は起こらないことが分かる。また、これらの膜については、エッチングにより応力、屈折率の変化も起きていないことが分かる。塗布液①、②から得られる膜では、有機基を持たないSiO<sub>2</sub>成分が無い又は少ないため、SiO<sub>2</sub>成分のエッチングが起こらなかったと考えられる。

【0047】ポリシロキサン塗布液③、④から得られる膜については、エッチングによって応力、屈折率の低下が起きていることから、有機基を持たないSiO<sub>2</sub>成分がエッチングされていると考えられる。エッチング後に残る膜の組成は、塗布液②から得られる膜の組成に近いと考えられるが、エッチング後の比誘電率は2.2～2.3と低いことから、塗布液②から得られる膜と比較して膜の密度が低下していると考えられる。

【0048】ポリシロキサン塗布液①～④から得られる膜についてエッチング前後のIRスペクトルを測定した。塗布液①、②から得られる硬化膜の有機基由来の吸収ピークの強さはエッチング前後で変化しなかった。それに対し、塗布液③、④のエッチング後の有機基由来の吸収ピークの強さは塗布液②から得られる硬化膜の有機基由来の吸収ピークの強さと同程度であった。

【0049】ポリシロキサン塗布液③から得られるエッチング後の膜については、HMD S処理の有無によらず2.2の誘電率が得られていることから、膜中のSi-OH末端が少なく、吸湿が少ない良好な膜質が得られていると考えられる。また、ポリシロキサン塗布液④の膜

については、HMD S処理無しでも誘電率は2.3という低い値を示しているが、HMD S処理を行うことで誘電率はさらに低下している。これは、HMD S処理無しの状態では、膜中にSi-OH末端が存在し、吸湿により誘電率が增大したためと考えられる。

【0050】ポリシロキサン塗布液⑤～⑦の膜については、応力、屈折率はエッチングにより低下し、HMD S処理有りの場合は、比誘電率も塗布液②の2.9と比較して低下した。HMD S処理無しの場合に比誘電率が高いのは、膜中にSi-OH末端が存在し、吸湿により誘電率が增大したためと考えられる。また、塗布液⑤の膜は、塗布液②の膜と同様に、有機基を持たないSiO<sub>2</sub>成分が少ないため、得られる比誘電率が高めになっていると考えられる。

【0051】ポリシロキサン塗布液①～⑦から得られる2回目の硬化後のHMD S処理無しの膜の断面をSEMで観察した。倍率10万倍で写真を撮影した結果、塗布液③、④、⑥、⑦の膜では、直径20nm以下の孔が断面に有るのが観察された。孔の数は④のサンプルが最も多く、③、⑥、⑦は同程度であった。孔の大きさは、塗布液③の膜では全て直径10nm以下であった。塗布液④、⑥、⑦の膜では、孔の直径はほとんど10nm以下で、10～20nmのものはごくわずか（0.45μm<sup>2</sup>の断面で10個以下）あり、直径が20nmより大きいものは観察されなかった。塗布液①、②、⑤の膜では、倍率10万倍では断面に孔は観察されなかった。

【0052】微細化したLSIの絶縁膜として適用する場合、膜中の孔の大きさとして好ましいのは20nm以下、特に好ましいのは10nm以下であることから、塗布液③、④、⑥、⑦から得られた膜低誘電率膜はLSIの層間絶縁膜として適用可能である。

【0053】また、得られた低誘電率膜は、400℃の

硬化温度で形成可能で、用いたポリシロキサンは600℃以上の耐熱性を有することから、プロセス温度の高いAl配線、プロセス温度の低いCu配線のどちらとの組み合わせにも適している。実際、塗布液③、④、⑤、⑦から得られた膜低誘電率膜を縦型炉で窒素雰囲気中450℃/1h処理しても膜厚、屈折率の変化は起きなかった。

【0054】

【発明の効果】請求項1～6記載の低誘電率膜の製造法は、LSIの層間絶縁膜等として好適な、比誘電率が低く(2.5以下が可能)、耐熱性が高い(450℃以上が可能)、高品位な膜を簡単に歩留まり良く製造できる品質管理が容易でコストを抑制効果の優れたものである。

# フロントページの続き

(51) Int. Cl.<sup>7</sup>

識別記号

F I

テマコード(参考)

H 0 1 L 21/312

H 0 1 L 21/306

D

21/90

Q

(72) 発明者 寺田 信子

茨城県日立市東町四丁目13番1号 日立化成工業株式会社山崎工場内

Fターム(参考) 4J002 CP031 DJ016 GQ00

5F033 QQ09 QQ20 RR20 RR23 RR29

SS22 WW00 WW01 WW04 WW09

XX23

5F043 AA31 BB22 DD07 EE22 EE23

GG03

5F058 AA10 AC03 AF04 AG01 AH01

AH02



## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2000-340651

(43)Date of publication of application : 08.12.2000

(51)Int.Cl.

H01L 21/768

C08K 3/36

C08L 83/04

H01L 21/306

H01L 21/308

H01L 21/312

(21)Application number : 11-149010

(71)Applicant : HITACHI CHEM CO LTD

(22)Date of filing : 28.05.1999

(72)Inventor : NARITA TAKENORI  
MORISHIMA HIROYUKI  
TERADA NOBUKO

## (54) MANUFACTURE OF FILM HAVING LOW DIELECTRIC CONSTANT

## (57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To make low the dielectric constant of a composite film and improve its heat resistance, by adopting an etchant whose etching speed relative to its component B is made not smaller than the etching speed being specific times as large as the etching speed relative to its component A, and by etching through the etchant the composite film made of the components A, B.

SOLUTION: By using an etchant including hydrogen fluoride whose etching speed relative to a component B of SiO<sub>2</sub> is made not smaller than the etching speed being ten times as large as the etching speed relative to a component A or polysiloxane made to the unit structure represented by  $R_nSiO(4-n)/2$ , the composite film made of the components A, B is etched, where each of n pieces of R in the equation represents independently of others an organic group having one to six carbon atoms and (n) is a positive integer of one to three. Also, the sum of the numbers of the carbon atoms of the organic groups R bonded to a single Si atom is made not larger than eight. As a result, a high-quality composite film having a low dielectric constant and a high heat resistance can be manufactured with a good yield.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

**\* NOTICES \***

**Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.**

1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.

2.\*\*\*\* shows the word which can not be translated.

3.In the drawings, any words are not translated.

---

**Bibliography**

---

(19) [Publication country] Japan Patent Office (JP)

(12) [Kind of official gazette] Open patent official report (A)

(11) [Publication No.] JP,2000-340651,A (P2000-340651A)

(43) [Date of Publication] December 8, Heisei 12 (2000. 12.8)

(54) [Title of the Invention] The manufacturing method of the low dielectric constant film

(51) [The 7th edition of International Patent Classification]

H01L 21/768

C08K 3/36

C08L 83/04

H01L 21/306

21/308

21/312

[FI]

H01L 21/90 S

C08K 3/36

C08L 83/04

H01L 21/308 E

21/312 C

21/306 D

21/90 Q

[Request for Examination] Un-asking.

[The number of claims] 6

[Mode of Application] OL

[Number of Pages] 8

(21) [Application number] Japanese Patent Application No. 11-149010

(22) [Filing date] May 28, Heisei 11 (1999. 5.28)

(71) [Applicant]

[Identification Number] 000004455

[Name] Hitachi Chemical Co., Ltd.

[Address] 2-1-1, Nishi-Shinjuku, Shinjuku-ku, Tokyo

(72) [Inventor(s)]

[Name] Narita Takenori

[Address] 4-13-1, Higashi-cho, Hitachi-shi, Ibaraki-ken Inside of Hitachi Chemical  
Yamasaki Works

(72) [Inventor(s)]

[Name] Morishima Hiroyuki

[Address] 4-13-1, Higashi-cho, Hitachi-shi, Ibaraki-ken Inside of Hitachi Chemical  
Yamasaki Works

(72) [Inventor(s)]

[Name] Terada Nobuko

[Address] 4-13-1, Higashi-cho, Hitachi-shi, Ibaraki-ken Inside of Hitachi Chemical  
Yamasaki Works

(74) [Attorney]

[Identification Number] 100071559

[Patent Attorney]

[Name] Wakabayashi Kunihiko

[Theme code (reference)]

4J002

5F033

5F043

5F058

[F term (reference)]

4J002 CP031 DJ016 GQ00

5F033 QQ09 QQ20 RR20 RR23 RR29 SS22 WW00 WW01 WW04 WW09 XX23

5F043 AA31 BB22 DD07 EE22 EE23 GG03

5F058 AA10 AC03 AF04 AG01 AH01 AH02

---

[Translation done.]

\* NOTICES \*

Japan Patent Office is not responsible for any  
damages caused by the use of this translation.

1.This document has been translated by computer. So the translation may not  
reflect the original precisely.

2.\*\*\*\* shows the word which can not be translated.

3.In the drawings, any words are not translated.

---

Epitome

---

(57) [Abstract]

[Technical problem] The quality control with high (450 degrees C or more are possible) thermal resistance with low (2.5 or less are possible) specific inductive capacity suitable as an interlayer insulation film of LSI etc. which can manufacture the high-definition film with the sufficient yield easily is easy, and the manufacturing method of the low dielectric constant film which was excellent in depressor effect in cost is offered.

[Means for Solution] The manufacturing method of the low dielectric constant film including the process which etches the bipolar membrane which the etch rate to Component B becomes from Component A and Component B using the etching reagent which is 10 or more times of an etch rate to Component A.

---

[Translation done.]

\* NOTICES \*

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.

2.\*\*\*\* shows the word which can not be translated.

3.In the drawings, any words are not translated.

---

## CLAIMS

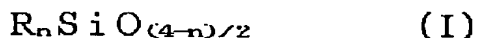
---

[Claim(s)]

[Claim 1] The manufacturing method of the low dielectric constant film including the process which etches the bipolar membrane which the etch rate to Component B becomes from Component A and Component B using the etching reagent which is 10 or more times of an etch rate to Component A.

[Claim 2] Component A is the following general formula (I).

[Formula 1]



(n R shows the organic radical of carbon numbers 1-6 independently respectively among a general formula (I), and n is the integer of 1-3.) however, the sum total of the carbon number of the organic radical R combined with one Si atom -- eight or less pieces -- it is -- the manufacturing method of the low dielectric constant film according to claim 1 whose component B are the polysiloxane which consists of unit

structure expressed, and is SiO<sub>2</sub> and whose etching reagent is an etching reagent containing hydrogen fluoride.

[Claim 3] The manufacturing method of the written low dielectric constant film according to claim 1 or 2 whose Si the presentation of bipolar membrane is 1.2–2.0 mols to 1.0 mols of carbon atoms.

[Claim 4] The manufacturing method of claim 2 whose etching reagent containing a fluorine is 0.1 – 5% of the weight of a hydrofluoric acid, and the low dielectric constant film given in three.

[Claim 5] The manufacturing method of claims 1, 2, and 3 whose magnitude of the space formed into the low dielectric constant film is the diameters of 20nm or less, and the low dielectric constant film given in four.

[Claim 6] The manufacturing method of claims 1, 2, 3, and 4 whose specific inductive capacity of the low dielectric constant film is 2.5 or less, and the low dielectric constant film given in five.

---

[Translation done.]

\* NOTICES \*

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.

2.\*\*\*\* shows the word which can not be translated.

3.In the drawings, any words are not translated.

---

## DETAILED DESCRIPTION

---

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] This invention relates to the manufacturing method of the low dielectric constant film.

[0002]

[Description of the Prior Art] Increase of the apparent signal delay by increase of the capacity between wiring is posing a problem with detailed-izing of wiring by high integration of LSI. although SiO<sub>2</sub> film by the with a specific inductive capacity of about 4.2 CVD method has been used as an interlayer insulation film from the former, in order to reduce the capacity between wiring of a device and to improve the working speed of LSI -- more -- low -- the dielectric constant film is called for. As low dielectric constant film, organic [ of the with a specific inductive capacity of

about 3.5 SiOF film (CVD method) and specific inductive capacity 2.5–3.0 / SOG ] (Spin On Glass), an organic polymer, etc. are coming to the phase of current utilization. Although a fluoro-resin, porous membrane, etc. are proposed to it about the with a specific inductive capacity of 2.5 or less needed from now on ingredient, the present condition is that the ingredient which has property sufficient as an interlayer insulation film of LSI is not developed.

[0003] Although a fluoro-resin is expected as a low dielectric constant ingredient since it has about two specific inductive capacity, since T<sub>g</sub> is 300 degrees C or less, if it remains as it is, the application to the interlayer insulation film of LSI is difficult. Although the bipolar membrane of a fluoro-resin as shown in JP,9–143420,A, and a polysiloxane is proposed as an approach of solving this problem, since the pyrolysis initiation temperature of a fluoro-resin is 400 degrees C or less, even if it low-temperature-izes process temperature of LSI, there is a problem that there is no sufficient margin.

[0004] Porous membrane attracts attention as a technique in which two or less specific inductive capacity can be attained. The approach of applying the organic polysiloxane system spreading solution containing organic polymers, such as an approach of drying what applied and gelled the polysiloxane solution as shown in JP,8–162450,A, JP,8–59362,A, etc. as the formation approach of porous membrane, polystyrene as shown in JP,6–12790,B, or polyethylene, and decomposing an organic polymer by heat treatment is proposed.

[0005] However, the approach of gelling and drying a polysiloxane solution has a problem of dispersion or a cone in the membranous property that a process is complicated and is acquired. Moreover, by the approach of pyrolyzing an organic polymer, since heat treatment of long duration is needed at an elevated temperature (about 450 degrees C) in order to decompose an organic polymer completely, when process temperature low-temperature-izes by application of Cu wiring (400 degrees C or less), it is thought that application is difficult. Moreover, although it was required by LSI made detailed that the diameter of the hole of porous membrane should have been controlled to about 1/10nm [ 20 ] or less of wiring spacing and wiring width of face, it was impossible to have controlled the diameter of a hole by the formation approach of the conventional porous membrane to 20nm or less.

[0006]

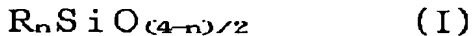
[Problem(s) to be Solved by the Invention] The quality control with high (450 degrees C or more are possible) thermal resistance with low (2.5 or less are possible) specific inductive capacity suitable as an interlayer insulation film of LSI etc. which can manufacture the high-definition film with the sufficient yield easily is easy for invention according to claim 1 to 6, and it offers the manufacturing method of the low dielectric constant film which was excellent in depressor effect in cost.

[0007]

[Means for Solving the Problem] This invention relates to the manufacturing method of the low dielectric constant film including the process which etches the bipolar

membrane which the etch rate to Component B becomes from Component A and Component B using the etching reagent which is 10 or more times of an etch rate to Component A. Moreover, for this invention, Component A is the following general formula (I).

[Formula 2]



(n R shows the organic radical of carbon numbers 1-6 independently respectively among a general formula (I), and n is the integer of 1-3.) however, the sum total of the carbon number of the organic radical R combined with one Si atom -- eight or less pieces -- it is -- it is the polysiloxane which consists of unit structure expressed, and Component B is SiO<sub>2</sub> and an etching reagent is related with the manufacturing method of the aforementioned low dielectric constant film which is an etching reagent containing hydrogen fluoride.

[0008] Moreover, as for this invention, the presentation of bipolar membrane is related with the manufacturing method of the aforementioned low dielectric constant film which is 1.2-2.0 mols by Si to 1.0 mols of carbon atoms. Moreover, this invention relates to the manufacturing method of the aforementioned low dielectric constant film whose etching reagent containing a fluorine is 0.1 - 5% of the weight of a hydrofluoric acid. Moreover, this invention relates to the manufacturing method of the aforementioned low dielectric constant film whose magnitude of the space formed into the low dielectric constant film is the diameter of 20nm or less. Moreover, this invention relates to the manufacturing method of the aforementioned low dielectric constant film whose specific inductive capacity of the low dielectric constant film is 2.5 or less.

[0009]

[Embodiment of the Invention] In this invention, if an etch rate [ as opposed to Component B in the bipolar membrane which consists of a component A and a component B ] is etched by 10 or more times of an etch rate to Component A, the various things which have a limit [ be nothing ] can be especially used for Component A and Component B, and an etching reagent. At this invention, it is necessary to choose the combination of an ingredient suitable about component A \*\*, Component B, and an etching reagent, the quicker one of the etch rate of the component B to Component A is desirable, and the etch rate of the component B to Component A needs to be 10 or more times.

[0010] As such a combination, the following combination is mentioned, for example.

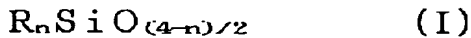
(1) Component A : general formula (I), [Formula 3]



(n R shows the organic radical of carbon numbers 1-6 independently respectively among a general formula (I), and n is the integer of 1-3.) however, the sum total of the carbon number of the organic radical R combined with one Si atom -- eight or



less pieces -- it is -- the etching reagent containing the polysiloxane component B:SiO<sub>2</sub> etching-reagent:hydrogen fluoride which consists of unit structure expressed [0011] (2) Component A : the etching reagent containing organic polymer component B:SiO<sub>2</sub> etching-reagent:hydrogen fluoride, such as polyimide, the poly quinoline, and the poly allyl compound ether [0012] (3) Component A : general formula (I), [Formula 4]



(n R shows the organic radical of carbon numbers 1-6 independently respectively among a general formula (I), and n is the integer of 1-3.) however, the sum total of the carbon number of the organic radical R combined with one Si atom -- eight or less pieces -- it is -- organic polymer etching-reagent:solvents (an organic solvent, water, etc.) meltable to the polysiloxane component B:solvent which consists of unit structure expressed

[0013] Although it changes also with membraneous qualities when hydrofluoric-acid etching of the SiO<sub>2</sub> film formed with the SOG method and the CVD method is carried out, the dirty rate of 0.1 - 5% of the weight of a hydrofluoric acid is about 100-10000A/minute. The polysiloxane which has an organic radical used as the component A of the combination of (1) is hardly etched to it by about 0.1 - 5% of the weight of the hydrofluoric acid. Therefore, the combination of (1) is enough as the selectivity of etching of Component A and Component B. Since an organic polymer is not etched by the hydrofluoric acid about the combination of (2), etch selectivity is enough also in this case. Since the polysiloxane which hardened the combination of (3) is not dissolved in an organic solvent, etch selectivity is enough if the organic solvent which dissolves an organic polymer is chosen.

[0014] Since Component A is an organic radical content polysiloxane, the combination of (1) is excellent in thermal resistance and the mechanical strength in an elevated temperature. Moreover, since there is little moisture absorption at the time of leaving it in atmospheric air, an organic content polysiloxane can avoid problems, such as increase of the dielectric constant by the moisture absorption made into the problem of porous membrane, and degasifying from the film. Furthermore, since Component B is an ingredient of the same kind in the polysiloxane which does not contain an organic radical, it can form easily the bipolar membrane of the uniform membraneous quality which Component B distributed finely. The space formed by etching Component B is distributed finely, the magnitude of each space becomes small, and membranous mechanical strength and insulation are improved, so that Component B distributes finely. Moreover, it becomes possible to apply as an insulator layer of LSI which has detailed wiring, so that the magnitude of each space is small.

[0015] About the combination of (2), since Component A is an organic polymer, if the heat which is the process after etching Component B and forming a low dielectric film, and exceeds T<sub>g</sub> (glass transition point) starts, the film will carry out

eburnation, and there is a possibility that a low dielectric may be lost.

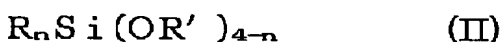
[0016] Although the combination of (3) is excellent in thermal resistance and the mechanical strength in an elevated temperature like the combination of (1), in order to etch with a solvent, as compared with the combination of (1) and (2) which decomposes SiO<sub>2</sub>, etching time becomes long by the hydrofluoric acid. Moreover, since the combination of (2) and (3) is the combination of the ingredient with which the properties of a polysiloxane and an organic polymer differ, it is difficult for it to obtain the bipolar membrane of the uniform membraneous quality which Component B distributed finely.

[0017] From adjustment with the process of LSI, the combination of (1) is most suitable for manufacture of the low dielectric constant film by this invention. Here, as the formation approach of bipolar membrane, although a CVD method and the SOG method can be used, in Component A, the bipolar membrane which Component B distributed moderately is obtained, and it is more suitable [ the SOG method ] in that the etch rate of the component B to Component A becomes large. Moreover, as the formation approach of an organic radical content polysiloxane, the SOG method is used from the former and is excellent also in respect of the simplicity of a process, and the repeatability of a film property.

[0018] By the SOG method, a spin coat performs spreading to a substrate using the coating liquid (polysiloxane coating liquid) which polysiloxane oligomer dissolved in the solvent. In order to obtain the hardening film, after volatilizing a solvent with a hot plate, it heats at the temperature of 350 degrees C – about 450 degrees C using a furnace.

[0019] Polysiloxane coating liquid is obtained by adding water and carrying out hydrolysis condensation of the alkoxysilane monomer to the bottom of existence of a solvent and a catalyst. As for the molecular weight of the polysiloxane to generate, at this time, it is desirable to consider as the range of 500–10000 by polystyrene conversion. As a catalyst, a nitric acid, an inorganic acid like a phosphoric acid, an acetic acid, and an organic acid like a maleic acid can be used. An organic solvent can be used as a solvent. As an example, various solvents, such as amide system solvents, such as glycol acetate system solvents, such as acetic-ester systems, such as fluorine-containing alcohol, such as alcoholic systems, such as a methanol, ethanol, propanol, and a butanol, CF<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>OH, CF<sub>3</sub>CF<sub>2</sub>CHOH, and CF<sub>3</sub>(CF<sub>2</sub>)<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH, methyl acetate, ethyl acetate, propyl acetate, and butyl acetate, ethylene glycol monomethyl acetate, and ethylene glycol diacetate, N, and a N-methyl-2-pyrrolidone, and a glycol ether system solvent, are usable.

[0020] As alkoxysilane monomer for obtaining polysiloxane coating liquid, it is a general formula (II), [Formula 5]



(n R shows the organic radical of carbon numbers 1–6 independently respectively among a general formula (II), R' shows the alkyl group of carbon numbers 1–3, and n

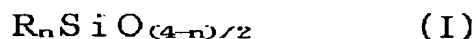
is the integer of 0-3.) however, the sum total of the carbon number of the organic radical R combined with one Si atom -- eight or less pieces -- it is -- the alkoxysilane expressed can be used and these can be used combining two or more kinds.

[0021] There is the following as an example of such alkoxysilane monomer. Tetra-alkoxysilane, such as a tetramethoxy silane, a tetra-ethoxy silane, and tetra-propoxysilane Monoalkyl trialkoxysilane, such as methyl trimethoxysilane, methyl triethoxysilane, and hexyl trimethoxysilane Dialkyl dialkoxo silanes, such as dimethyl dimethoxysilane, diethyl diethoxysilane, and dimethyl diethoxysilane The alkoxysilane which has rings, such as phenyl trimethoxysilane, phenyl triethoxysilane, and methylphenyl trimethoxysilane, Fluoro alkyl silanes, such as trialkyl mono-alkoxysilane, such as a trimethyl monochrome methoxy silane and a triethyl mono-methoxy silane, trifluoropropyl trimethoxysilane, and pentafluoro PUCHIRU trimethoxysilane

[0022] In these alkoxysilane, trialkyl mono-alkoxysilane is useful in order to raise the etch selectivity of Component A and Component B, but if it adds too much, since an adhesive property with the substrate of bipolar membrane will fall, it is desirable to consider as less than [ of the whole alkoxysilane used in order to obtain polysiloxane coating liquid / 5 mol % ].

[0023] The general formula used as Component A (I)

[Formula 6]



(n R shows the organic radical of carbon numbers 1-6 independently respectively among a general formula (I), and n is the integer of 1-3.) however, the sum total of the carbon number of the organic radical R combined with one Si atom -- eight or less pieces -- it is -- with the polysiloxane which consists of unit structure expressed As an approach of obtaining the polysiloxane coating liquid for forming the bipolar membrane which consists of SiO<sub>2</sub> of Component B Alkoxysilane (alkoxysilane monomer: n removes the thing of 0 among the alkoxysilane expressed with a general formula (II)) required for Component A After carrying out hydrolysis condensation of the tetra-alkoxysilane required for Component B separately, the approach of mixing both and the approach of mixing alkoxysilane required for Component A and tetra-alkoxysilane required for Component B, and carrying out hydrolysis condensation to coincidence are mentioned.

[0024] It is desirable that the oligomer in which it reacts to by the quiet reaction condition, and many components A are contained by the latter approach using the reactant difference in the alkoxysilane of Component A and Component B, and the oligomer in which many components B are contained are formed. Usually, by being used, by the reaction condition, since the reactivity of the tetra-alkoxysilane of Component B is higher than the reactivity of the alkoxysilane of Component A, the reaction of the alkoxysilane of Component B tends to occur in early stages of a

reaction, and the oligomer in which many components B are contained is formed. By this approach, since the bipolar membrane which Component B distributed more finely rather than the approach of performing the reaction of Component A and Component B separately is obtained, the low dielectric constant film which the space in which Component B is etched and formed distributed more finely is obtained. It is possible to control the magnitude of space by this approach by applying as an interlayer film of LSI in diameter of 20nm or less which is the desirable range.

[0025] The method of obtaining the low dielectric constant film of this invention using the obtained polysiloxane coating liquid is as follows. The spreading film is formed in a substrate with the spin coat of 1000 – 5000rpm using polysiloxane coating liquid. Then, a solvent is volatilized with a hot plate, 0.5hr–2.0hr is heated at 350 degrees C – 450 degrees C among nitrogen–gas–atmosphere mind using a furnace, and the hardening film (bipolar membrane) is obtained. When heating of 400 degrees C or more cannot be performed at this time, 350 degrees C – 400 degrees C heating may be used.

[0026] Next, this hardening film is etched with the etching reagent containing fluoride water. Although there will be especially no limit if the temperature at this time is for 20–30 degrees C, to be maintained at fixed temperature is more desirable in respect of repeatability. Although the concentration in the case of using a hydrofluoric acid should just decide to become die length with the suitable processing time among 0.1 – 5 % of the weight, if concentration is too high, the selectivity of etching of Components A and B may be spoiled. Moreover, 0.1 – 10% of the weight of the ammonium fluoride water solution with which the suitable processing time is acquired instead of a hydrofluoric acid may be used.

[0027] Etching time decides on required time amount from change of the stress of the hardening film, and a refractive index. It turns out that stress and a refractive index fall and it becomes fixed soon as etching time will become long, if the relation of etching time, stress, and a refractive index is investigated. It is desirable to make into etching time time amount from which this stress and a refractive index will not change. Since the film may separate from a substrate if etching is continued even after stress and a refractive index become fixed, it is not desirable to lengthen etching time too much. A membranous refractive index can be measured by the ellipsometer and stress is called for by measuring the camber of a wafer.

[0028] Many low dielectric constant film obtained by carrying out Component B after etching according to the production conditions of the synthetic conditions of polysiloxane coating liquid, a presentation, and the hardening film etc. may have a Si–OH end. In that case, since the membranous amount of moisture absorption increases, when a membranous low dielectric is spoiled or the multilayer interconnection of LSI is formed, the problem that the defective continuity of wiring cuts with the effect of degasifying arises. In that case, it is processing using hexamethyldisilazane (HMDS), and it is changing a Si–OH end into Si–OH (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>,

and it is possible to reduce membranous moisture absorption. The approach of exposing to the steam of HMDS can be used for an art, heating a wafer at 80 degrees C – about 120 degrees C with a hot plate. After exposing a wafer to the steam of HMDS, in order to promote the reaction of HMDS and to remove superfluous HMDS, it heats at 150 degrees C – about 200 degrees C.

[0029] In order to remove during etching the moisture which stuck to the film finally, 0.5hr–1.0hr is heated at 350 degrees C – 450 degrees C among nitrogen–gas–atmosphere mind using a furnace. When heating of 400 degrees C or more cannot be performed at this time, even 350 degrees C – 400 degrees C heating is enough.

[0030] It is desirable that the presentation of the bipolar membrane which consists of a component A and a component B using the above–mentioned approach is [ Si ] 1.2–2.0 mols to 1.0 mols (organic radical R origin in a general formula (I)) of carbon atoms. Adjustment to this range can be performed by adjusting the blending ratio of coal of a raw material. Moreover, the check of a presentation of bipolar membrane can be performed by the FT–IR method, an elemental–analysis method, etc.

[0031] There is an inclination which becomes [ Component B ] is it hard to be etched that Si (silicon atom) is less than 1.2 mols to 1.0 mols (carbon atom) of C. On the contrary, when Si exceeds 2.0 mols to 1.0 mols of C, there is an inclination for the consistency of the low dielectric constant film obtained to fall too much, and for mechanical strength to fall remarkably, or for the whole bipolar membrane to be etched. Si of especially the desirable range is 1.2–1.8 mols to 1.0 mols of C in respect of coexistence of the reduction in a dielectric constant, and mechanical strength. Moreover, the magnitude of each space especially in the film is 20nm or less as an insulator layer of LSI which has detailed wiring, and Si of the range desirable in order that a dielectric constant may obtain 2.5 or less film is 1.3–1.6 mols to 1.0 mols of C. Furthermore, the magnitude of each space in the film which was suitable especially as an insulator layer of LSI which has detailed wiring is 10nm or less, and Si of the range desirable in order that a dielectric constant may obtain 2.5 or less film is 1.3–1.5 mols to 1.0 mols of C.

[0032] To 1.0 mols (organic radical R origin in a general formula (I)) of carbon atoms, if it is within the limits whose Si is 1.2–2.0 mols, there will be especially no limit in the mole ratio of Si of the component A origin, and Si of the component B origin, but when the ratio of Si and C in bipolar membrane is fixed, there is an inclination for Component B to be easy to etch the one where the mole ratio of Si of the component B origin to Si of the component A origin is larger. Especially the desirable range is 0.4 mols or more as an amount of Si of the component B origin to one mol of Si of the component A origin.

[0033] When etching Component B with the etching reagent containing fluoride water, if etching time is too long, the film may exfoliate from a substrate. Moreover, since the dielectric constant of the film which will be obtained if etching time is too short may become high, the margin of the optimal etching time may be small. In that case, it is effective to form thinly in a lower layer the bipolar membrane whose Si to

1.0 mols of C is 0–1.2 mols. In the etching reagent used here, this film is hardly etched, but with the upper film, with the ingredient of a same system, since adhesion is good, it can prevent exfoliation of the film under etching. Since the specific inductive capacity of the bipolar membrane whose Si to 1.0 mols of C is 0–1.2 mols is three or less, if thickness is thin, the effect of the effective dielectric constant increase on the whole cascade screen is small.

[0034] Although it is more desirable to use a DAMASHIN process when applying the low dielectric constant insulator layer by this invention to the multilayer interconnection of LSI, it is also possible to form metal wiring previously, and to etch and form the narrow part during pad wiring during wiring into a low dielectric constant with the polysiloxane solution in this invention.

[0035]

[Example] Hereafter, an example explains this invention.

To an example 1 – one mol of 8 monomethyl trimethoxysilane, zero mol of 0.2 mols of 0.4 mols of 0.6 mols of tetramethoxy silanes was added, polysiloxane coating liquid was adjusted, and polysiloxane coating liquid \*\*, \*\*, \*\*, and \*\* were obtained.

Adjustment was performed by dropping the water which dissolved the maleic acid as a catalyst, agitating within a flask by mixing monomethyl trimethoxysilane, a tetramethoxy silane, and the propylene glycol monopropyl ether as a solvent. The atmospheric temperature of the laboratory at this time is 23 degrees C, and temperature control by the bus of a flask was not performed. The amount of the added water is the alkoxy group and equimolar of the used alkoxysilane, and the maleic acid was made into 0.01 mols to 1.0 mols of alkoxysilane. It was made for the nonvolatile matter concentration calculated having assumed that all alkoxysilane carried out hydrolysis condensation of the concentration of coating liquid to become 18% of the weight.

[0036] After dropping termination of water and a catalyst, after agitating for about 2 hours, it copied to the well-closed container and neglect was performed for five days at 23 degrees C. The number average molecular weight at that time (it is the same the value which measured and carried out polystyrene conversion with gel permeation chromatography, and the following) was between 800–2000. It was kept with the freezer (–18 degrees C) after that.

[0037] The polysiloxane solution A only using monomethyl trimethoxysilane and the polysiloxane solution B only using a tetramethoxy silane were compounded, both were mixed to one mol of monomethyl trimethoxysilane by the ratio from which a tetramethoxy silane becomes 0.22 mols, 0.45 mols, and 0.67 mols, and polysiloxane coating liquid \*\*, \*\*, and \*\* were obtained. Adjustment of the polysiloxane solution A and the polysiloxane solution B was performed on the same approach and conditions except for polysiloxane coating liquid \*\*, \*\*, \*\* and \*\*, and the following provisos. However, after dropping termination of water and a catalyst, after agitating for about 5 hours, the polysiloxane solution A and the polysiloxane solution B were mixed, and polysiloxane coating liquid \*\*, \*\*, and \*\* were adjusted.

[0038] The number average molecular weight of 500 and the polysiloxane solution B of the number average molecular weight of the polysiloxane solution A at this time was 900. After agitating after adjustment about 30 minutes, it was moved to the well-closed container and performed neglect for five days at 23 degrees C. The number average molecular weight of polysiloxane coating liquid [ at this time ] \*\*, \*\*, and \*\* was between 800–2000. It was kept with the freezer (–18 degrees C) after that.

[0039] The polysiloxane coating liquid which added 0.5 mols of tetramethoxy silanes was adjusted to one mol of monomethyl trimethoxysilane, and 0.2 mols of dimethyl dimethoxysilane, and polysiloxane coating liquid \*\* was obtained. Performing adjustment like coating liquid \*\* – \*\*, the number average molecular weight after neglect was 1200 for five days.

[0040] The film was formed with the spin coat method using polysiloxane coating liquid \*\* – \*\*. The substrate used the silicon wafer of raise in basic waxes. The thickness after 400-degree-C hardening adjusted the spreading rotational frequency for every coating liquid so that it might become about 4500–5000Å. Behind the spin coat performed BEKU of 150 degree-C/30sec and 250 degree-C/80sec continuously with the hot plate. The last hardening processed 400 degree-C/1hr in nitrogen-gas-atmosphere mind using the vertical mold furnace. A measurement result is shown for the stress of the film after hardening, and a refractive index in Table 1.

[0041] The hardening film was etched using 1.0% of the weight of the hydrofluoric acid. Although etching was performed for 4 minutes about polysiloxane coating liquid \*\* and \*\*, stress and a refractive index did not change. About the film of polysiloxane coating liquid \*\* – \*\*, stress and a refractive index fell by etching to it. As a result of investigating the relation of change of etching time, stress, and a refractive index, the film of polysiloxane coating liquid \*\*, \*\*, and \*\* settled in the value with fixed stress and refractive index by etching for 2 – 3 minutes. Moreover, as for polysiloxane coating liquid \*\* – \*\*, stress and a refractive index became fixed in 30 – 40 seconds. Etching of the film of polysiloxane coating liquid \*\* – \*\* was ended in the place where stress and a refractive index became fixed. By all the film of coating liquid \*\* – \*\*, and the ellipsometer, although a refractive index and thickness were measured to coincidence, even if it performed fluoric acid etching, thickness did not decrease.

[0042] It produced each two wafers which performed hydrofluoric-acid etching, and one sheet was processed by HMDS among those. Using the hot plate attached to the function which can introduce HMDS into the interior of the cover surrounding a hot plate, processing for 100 degrees C / 2 minutes was performed in the HMDS ambient atmosphere, and, subsequently the hot plate of nitrogen-gas-atmosphere mind performed processing for 160 degrees C / 2 minutes. Change of a refractive index was not seen by the adhesion promoter coat, either.

[0043] the film of etching by the hydrofluoric acid or after an adhesion promoter

coat, polysiloxane coating liquid \*\* - \*\* -- a vertical mold furnace -- using -- nitrogen 400 degree-C/1hr -- having processed . The stress, the refractive index, and thickness after this heat treatment were the same as the stress after etching or an adhesion promoter coat, a refractive index, and thickness. The stress refractive index after the 2nd heat treatment is shown in Table 1.

[0044] The dielectric constant was measured one day after the 2nd heat treatment. The capacity of the capacitor which forms aluminum electrode with about 1500Å [ in thickness ] and a diameter of 2mm on the film, and is formed with aluminum electrode and Si substrate was measured. A dielectric constant measurement result is shown in Table 1.

[0045]

[Table 1]

表 1

		実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 5	実施例 6	実施例 7	実施例 8
ポリシロキサン塗布液		①	②	③	④	⑤	⑥	⑦	⑧
アルコキシ ランモノマー (モル比)	メチルトリメチシラン	1. 0	1. 0	1. 0	1. 0	1. 0	1. 0	1. 0	1. 0
	ジメチルジメチシラン	0. 0	0. 0	0. 0	0. 0	0. 0	0. 0	0. 0	0. 2
	テトラメトキシシラン	0. 0	0. 2	0. 4	0. 6	0. 2	0. 5	0. 8	0. 5
1回目400℃ 硬化後	応 力	48	72	75	86	63	70	73	60
	屈 折 率	1. 36	1. 36	1. 37	1. 38	1. 37	1. 38	1. 38	1. 37
2回目400℃ 硬化後	応 力	49	76	34	32	61	47	57	51
	屈 折 率	1. 36	1. 36	1. 28	1. 20	1. 34	1. 29	1. 28	1. 35
誘 電 率 (2回目硬化後)	HMDs処理 無	2. 7	2. 9	2. 2	2. 3	2. 7	2. 7	2. 9	2. 7
	HMDs処理 有	2. 7	2. 9	2. 2	1. 9	2. 6	2. 3	2. 2	2. 7

[0046] For the result of having measured the specific inductive capacity of the film which carried out 400 degrees C in nitrogen-gas-atmosphere mind / 1hr hardening of the coating liquid formed with the spin coat using polysiloxane coating liquid \*\* and \*\* at the vertical mold furnace, the hardening film of coating liquid \*\* was [ the hardening film of 2.7 and coating liquid \*\* ] 2.9. By the hardening film obtained from coating liquid \*\* and \*\* as compared with the result of Table 1, it turns out that the decline in the specific inductive capacity by hydrofluoric-acid etching does not take place. Moreover, about these film, it turns out that change of stress and a refractive index has not broken out by etching, either. By the film obtained from coating liquid \*\* and \*\*, or there is no SiO<sub>2</sub> component without an organic radical, since it is few, it is thought that etching of SiO<sub>2</sub> component did not take place.



[0047] Since decline in stress and a refractive index has occurred by etching, the film obtained from polysiloxane coating liquid \*\* and \*\* is considered that SiO<sub>2</sub> component without an organic radical is etched. Although it is thought that the presentation of the film which remains after etching is close to the presentation of the film obtained from coating liquid \*\*, the specific inductive capacity after etching is considered that the membranous consistency is falling as compared with 2.2–2.3, and the film obtained from coating liquid \*\* since it is low.

[0048] The IR spectrum before and behind etching was measured about the film obtained from polysiloxane coating liquid \*\*–\*\*. The strength of the absorption peak of the organic radical origin of the hardening film obtained from coating liquid \*\* and \*\* is before and after etching, and did not change. It was comparable as the strength of the absorption peak of the organic radical origin of the hardening film with which the strength of the absorption peak of the organic radical origin after etching of coating liquid \*\* and \*\* is obtained from coating liquid \*\* to it.

[0049] About the film after etching obtained from polysiloxane coating liquid \*\*, since it is not based on the existence of an adhesion promoter coat but the dielectric constant of 2.2 is obtained, there are few Si–OH ends in the film, and moisture absorption is considered that little good membraneous quality is obtained. Moreover, although the dielectric constant shows the low value 2.3 even when he has no adhesion promoter coat about the film of polysiloxane coating liquid \*\*, the dielectric constant is falling further by performing an adhesion promoter coat. In the condition without an adhesion promoter coat, a Si–OH end exists in the film, and since the dielectric constant increased according to moisture absorption, this is considered.

[0050] About the film of polysiloxane coating liquid \*\* – \*\*, stress and a refractive index fell by etching and, in with an adhesion promoter coat, specific inductive capacity also fell as compared with 2.9 of coating liquid \*\*. When you have no adhesion promoter coat, a Si–OH end exists in the film, and since the dielectric constant increased according to moisture absorption, the thing with high specific inductive capacity is considered. moreover, since the film of coating liquid \*\* has few SiO<sub>2</sub> components without an organic radical like the film of coating liquid \*\*, the specific inductive capacity obtained has become height -- it thinks.

[0051] The cross section of the film of adhesion promoter coat nothing after the 2nd hardening obtained from polysiloxane coating liquid \*\*–\*\* was observed by SEM. As a result of taking a photograph by one 100,000 times the scale factor of this, by the film of coating liquid \*\*, \*\*, \*\*, and \*\*, it was observed that a hole with a diameter of 20nm or less is in a cross section. The sample of \*\* had most holes and \*\*, \*\*, and \*\* were comparable. The magnitude of a hole was 10nm or less in diameter altogether by the film of coating liquid \*\*. By the film of coating liquid \*\*, \*\*, and \*\*, most diameters of a hole were 10nm or less, 10–20nm things were very few, and what has a larger \*\*\*\* (they are ten or less pieces in the cross section of 2 0.45 micrometers) and a larger diameter than 20nm was not observed. By the film of

coating liquid \*\*, \*\*, and \*\*, the hole was not observed by one 100,000 times the scale factor of this in a cross section.

[0052] When applying as an insulator layer of LSI made detailed, since 20nm or less is desirable as magnitude of the hole in the film and especially a desirable thing is 10nm or less, the \*\*\*\* dielectric constant film obtained from coating liquid \*\*, \*\*, \*\*, and \*\* can be applied as an interlayer insulation film of LSI.

[0053] Moreover, the obtained low dielectric constant film can be formed with the curing temperature of 400 degrees C, and since the used polysiloxane has the thermal resistance of 600 degrees C or more, it is suitable for both of aluminum wiring with high process temperature, and Cu wiring with low process temperature of the combination. Even if it actually carried out 450 degrees C in nitrogen-gas-atmosphere mind / 1hr processing of the \*\*\*\* dielectric constant film obtained from coating liquid \*\*, \*\*, \*\*, and \*\* at the vertical mold furnace, change of thickness and a refractive index did not break out.

[0054]

[Effect of the Invention] the quality control with high (450 degrees C or more are possible) thermal resistance with low (2.5 or less are possible) specific inductive capacity with the manufacturing method of the low dielectric constant film according to claim 1 to 6 suitable as an interlayer insulation film of LSI etc. which can manufacture the high-definition film with the sufficient yield easily -- easy -- cost -- depressor effect -- excelling .

---

[Translation done.]